

RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION TO BE USED FOR FORMATION OF SPACER BY INK JET METHOD, SPACER AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

Publication number: JP2003302642

Publication date: 2003-10-24

Inventor: NISHIO HISAHIRO; NIWA KAZUAKI

Applicant: JSR CORP

Classification:

- International: B41J2/01; C08F2/44; C08F291/00; G02F1/1339; G03F7/033; B41J2/01; C08F2/44; C08F291/00; G02F1/13; G03F7/033; (IPC1-7): G02F1/1339; B41J2/01; C08F2/44; C08F291/00; G03F7/033

- european:

Application number: JP20020107808 20020410

Priority number(s): JP20020107808 20020410

Report a data error here

Abstract of JP2003302642

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a spacer composition optimized for the manufacture of a spacer by a low-cost ink jet method and to provide a spacer formed from the composition and a liquid crystal display element equipped with the spacer.

SOLUTION: The composition comprises: [A] a copolymer of (a1) an unsaturated carboxylic acid and/or unsaturated carboxylic acid anhydride, (a2) an epoxy group-containing unsaturated compound and (a3) an olefin unsaturated compound except for compounds of (a1) and (a2); [B] a polymerizable compound having an ethylenic unsaturated bond; [C] a radiation sensitive polymerization initiator; and [D] a solvent having ≥ 180 [deg.]C boiling point at normal pressure. The spacer is formed from the above composition, and the liquid crystal display element has the above spacer.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-302642

(P2003-302642A)

(43) 公開日 平成15年10月24日 (2003. 10. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 2 F 1/1339	5 0 0	G 0 2 F 1/1339	5 0 0 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		C 0 8 F 2/44	C 2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/44		291/00	2 H 0 8 9
291/00		G 0 3 F 7/033	4 J 0 1 1
G 0 3 F 7/033		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Z 4 J 0 2 6
		審査請求 未請求 請求項の数 3	OL (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-107808(P2002-107808)

(22) 出願日 平成14年4月10日 (2002. 4. 10)

(71) 出願人 000004178

J S R株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(72) 発明者 西尾 壽浩

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 丹羽 一明

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット方式によるスぺーサー形成に用いる感放射線性樹脂組成物、スぺーサー、および液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】 低コストのインクジェット方式によるスぺーサーの製造に最適化されたスぺーサー用組成物、おそれから形成されたスぺーサーおよびそのスぺーサーを具備する液晶表示素子を提供すること。

【解決手段】 組成物は、[A] (a 1) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物、(a 2) エポキシ基含有不飽和化合物、ならびに (a 3) 前記 (a 1) および (a 2) 以外のオレフィン系不飽和化合物、の共重合体、[B] エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、[C] 感放射線重合開始剤、ならびに [D] 常圧における沸点が180℃以上の溶媒を含有する。スぺーサーは前記組成物から形成され、液晶表示素子は前記スぺーサーを有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] (a1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物、(a2) エポキシ基含有不飽和化合物、ならびに(a3) 前記(a1) および(a2) 以外のオレフィン系不飽和化合物、の共重合体、[B] エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、[C] 感放射線重合開始剤、ならびに[D] 常圧における沸点が180℃以上の溶媒を含有することを特徴とする、インクジェット方式によるスぺーサー形成に用いる感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物から形成されたスぺーサー。

【請求項3】 請求項2に記載のスぺーサーを有する液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット方式によるスぺーサー形成に用いる感放射線性樹脂組成物、それから形成されたスぺーサー、およびそのスぺーサーを有する液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、液晶表示素子用のスぺーサーをインクジェット方式によりガラスまたは樹脂等の基板上に形成するのに好適な感放射線性樹脂組成物、それから形成されたスぺーサー、およびそのスぺーサーを有する液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、液晶パネルには2枚の基板の間隔を一定に保つために所定の粒径を有するガラスビーズ、プラスチックビーズ等のスぺーサー粒子が使用されている。これらスぺーサー粒子は、ガラス基板上にランダムに散布されるため、有効画素部内に上記スぺーサーが存在すると、スぺーサーの写り込みがあったり、入射光が散乱を受け液晶パネルのコントラストが低下するという問題があった。これらの問題を解決するためにスぺーサーをフォトリソグラフィにより形成する方法が使用されるようになってきた。この方法によれば、感放射線性樹脂組成物を基板に塗布し所定のマスクを介し紫外線等の放射線を照射した後、現像してドット状やストライプ状のスぺーサーを形成することができる。これによると有効画素部以外の場所にスぺーサーを形成することができ、上記問題を解決できることがわかっている。

【0003】 このようなスぺーサーの形成方法としては、従来、カラーフィルタ等の基板表面上に、感放射線性樹脂組成物をスプレー法、ロールコート法、回転塗布法、バー塗布法などの方法で塗布し、プレバークにより溶媒を除去して塗膜とした後、加熱処理をすることにより均一な塗膜を得、フォトリソグラフィによって目的とするスぺーサーを形成することが知られている。しかし、これらの方法では、スぺーサー形成に必要な樹脂組成物量以上に、安定的な塗布のために多量の樹脂組成物が使用される。従って樹脂組成物の無駄が多く、そのた

めコストが高くなる等の問題があった。一方、特開昭59-75205号公報、特開昭61-245106号公報、特開昭63-235901号公報等には、インクジェットヘッドを用いてカラーフィルタの着色層を形成する工程を備えた、インクジェット方式のカラーフィルタの製造方法が開示されており、この方法では、カラーフィルタ用樹脂組成物の液滴を吐出する位置の制御が容易で、樹脂組成物の無駄も少なくなるため、製造コストを低減できるという利点がある。しかしながら、これらの公報では、スぺーサー用組成物について、インクジェット方式に適した組成について十分な考察がなされていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記事情を勘案してなされたものであり、その課題は、低コストのインクジェット方式によるスぺーサーの製造に最適化されたスぺーサー用組成物、およびそれから形成されたスぺーサーを提供することにある。また、本発明の他の課題は、前記のようなスぺーサーを具備する液晶表示素子を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、上記課題は、[A] (a1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物、(a2) エポキシ基含有不飽和化合物、ならびに(a3) 前記(a1) および(a2) 以外のオレフィン系不飽和化合物、の共重合体（以下、「共重合体[A]」）ということがある。）、[B] エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、[C] 感放射線重合開始剤、ならびに[D] 常圧における沸点が180℃以上の溶媒を含有することを特徴とするインクジェット方式によるスぺーサー形成に用いる感放射線性樹脂組成物によって達成される。

【0006】 さらに本発明によれば、上記課題は第2に上記の感放射線性樹脂組成物から形成されたスぺーサーにより達成され、第3に該スぺーサーを有する液晶表示素子によって達成される。以下、本発明のスぺーサー用感放射線性樹脂組成物の各成分について詳述する。なお、本発明で「放射線」という語は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、γ線、シンクロトロン放射線、プロトンビーム線等を含む概念で用いられる。

【0007】 共重合体[A]

共重合体[A]は、(a1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物（以下、「化合物(a1)」）ということがある。）、(a2) エポキシ基含有不飽和化合物（以下、「化合物(a2)」）ということがある。）、ならびに(a3) 前記(a1) および(a2) 以外のオレフィン系不飽和化合物（以下、「化合物(a3)」）ということがある。）を溶媒中で、重合開始剤の存在下にラジカル重合することによって製造することができる。本発明で用いられる共重合体[A]は、化

化合物(a1)から誘導される構成単位を、好ましくは5~50重量%、特に好ましくは10~40重量%含有している。この構成単位が5重量%未満である場合、得られるスパーサーの圧縮強度、耐熱性、耐薬品性が低下する傾向にある。一方50重量%を超えると、感放射線性樹脂組成物の保存安定性が低下することがある。

【0008】化合物(a1)としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸；およびこれらジカルボン酸の無水物が挙げられる。これらのうち、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などが共重合反応性、および入手が容易である点から好ましく用いられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0009】本発明で用いられる共重合体[A]は、化合物(a2)から誘導される構成単位を、好ましくは10~70重量%、特に好ましくは20~60重量%含有している。この構成単位が10重量%未満の場合は得られるスパーサーの圧縮強度、耐熱性、耐薬品性が低下する傾向にあり、一方70重量%を超える場合は感放射線性樹脂組成物の保存安定性が低下する傾向にある。

【0010】化合物(a2)としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-3,4-エポキシブチル、アクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、メタクリル酸- β -メチルグリシジル、メタクリル酸- β -エチルグリシジル、メタクリル酸- β -プロピルグリシジル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらのうち、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、メタクリル酸- β -メチルグリシジルなどが共重合反応性および得られるスパーサーの強度を高める点から好ましく用いられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0011】共重合体[A]は、化合物(a3)から誘導される構成単位を、好ましくは10~80重量%、特に好ましくは20~60重量%含有している。この構成単位が10重量%未満である場合、保存安定性が低下する場合があります。一方80重量%を超えると、共重合体[A]がアルカリ水溶液に溶解しにくくなる。化合物(a3)としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレートな

どのメタクリル酸アルキルエステル；メチルアクリレート、イソプロピルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシルメタクリレート、2-メチルシクロヘキシルメタクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート（当該技術分野で慣用名としてジシクロペンタニルメタクリレートといわれている）、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレートなどのメタクリル酸環状アルキルエステル；シクロヘキシルアクリレート、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルアクリレート（当該技術分野で慣用名としてジシクロペンタニルアクリレートといわれている）、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレートなどのアクリル酸環状アルキルエステル；フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アリールエステル；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシアリルエステル；およびスチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、ベンジルマレイミド、N-スクシンイミジル-3-マレイミドベンゾエート、N-スクシンイミジル-4-マレイミドブチレート、N-スクシンイミジル-6-マレイミドカプロエート、N-スクシンイミジル-3-マレイミドプロピオネート、N-(9-アクリジニル)マレイミドなどが挙げられる。

【0012】これらのうち、スチレン、t-ブチルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、p-メトキシスチレン、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、1,3-ブタジエンなどが共重合反応性の点から好ましい。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0013】共重合体[A]の好ましい具体例としては、例えば、アクリル酸/アクリル酸グリシジル/スチレン共重合体、アクリル酸/メタクリル酸グリシジル/スチレン共重合体、メタクリル酸/アクリル酸グリシジル/スチレン共重合体、メタクリル酸/メタクリル酸グリシジル/スチレン共重合体、アクリル酸/アクリル酸グリシジル/スチレン/トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート共重合体、アクリル酸/メタクリル酸グリシジル/スチレン/トリシクロ

[5.2.1.0^{2.6}] デカン-8-イル メタクリレート共重合体、メタクリル酸/アクリル酸グリシジル/スチレン/トリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] デカン-8-イル メタクリレート共重合体、メタクリル酸/メタクリル酸グリシジル/スチレン/トリシクロ [5.2.1.

0^{2.6}] デカン-8-イル メタクリレート共重合体、アクリル酸/アクリル酸グリシジル/スチレン/トリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] デカン-8-イル メタクリレート/1, 3-ブタジエン共重合体、アクリル酸/メタクリル酸グリシジル/スチレン/トリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] デカン-8-イル メタクリレート/1, 3-ブタジエン共重合体、メタクリル酸/アクリル酸グリシジル/スチレン/トリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] デカン-8-イル メタクリレート/1, 3-ブタジエン共重合体、メタクリル酸/メタクリル酸グリシジル/スチレン/トリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] デカン-8-イル メタクリレート/1, 3-ブタジエン共重合体、アクリル酸/アクリル酸グリシジル/トリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] デカン-8-イル メタクリレート/1, 3-ブタジエン共重合体、アクリル酸/メタクリル酸グリシジル/トリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] デカン-8-イル メタクリレート/1, 3-ブタジエン共重合体、メタクリル酸/アクリル酸グリシジル/トリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] デカン-8-イル メタクリレート/1, 3-ブタジエン共重合体、メタクリル酸/メタクリル酸グリシジル/トリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] デカン-8-イル メタクリレート/1, 3-ブタジエン共重合体、アクリル酸/アクリル酸グリシジル/1, 3-ブタジエン共重合体、アクリル酸/メタクリル酸グリシジル/1, 3-ブタジエン共重合体、メタクリル酸/アクリル酸グリシジル/1, 3-ブタジエン共重合体、メタクリル酸/メタクリル酸グリシジル/1, 3-ブタジエン共重合体等を挙げることができる。

【0014】共重合体[A]の製造に用いられる溶媒としては、具体的には、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなどのプロピレ-

グリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；

【0015】メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸プロピル、3-ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類等が挙げられる。

【0016】共重合体【A】の製造に用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものが使用でき、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシビバレート、1,1'-ビス-(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化物；および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いてレドックス型開始剤としてもよい。

【0017】本発明で用いられる共重合体【A】は、ポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「*M_w*」という）が、通常、 $2 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ 、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ であることが望ましい。*M_w*が 2×10^3 未満であると、得られるスパーサーは、圧縮強度、耐熱性が低下する傾向にある。一方 5×10^5 を超えると、スパーサー形成工程において現像性が低下する傾向にある。

【0018】【B】エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物

本発明で用いられる【B】エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物（以下、「重合性化合物【B】」ということがある。）としては、2官能または3官能以上の（メタ）アクリレートが好ましく用いられる。上記2官能（メタ）アクリレートとしては、例えばエチレングリコール（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレートなどが挙げられる。その市販品としては、例えばアロニックスM-210、同M-240、同M-6200（以上、東亜合成（株）製）、KAYARAD HDDA、同HX-220、同R-604（以上、日本化薬（株）製）、ビスコート260、同312、同335HP（以上、大阪有機化学工業（株）製）などが挙げられる。

【0019】上記3官能以上の（メタ）アクリレートとしては、例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリ（（メタ）アクリロイロキシエチル）フォスフェート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。その市販品としては、例えばアロニックスM-309、同M-400、同M-402、同M-405、同M-450、同M-7100、同

M-8030、同M-8060、同M-1310、同TO-1450、同M-1600、同M-1960、同M-8100、同M-8530、同M-8560、同M-9050（以上、東亜合成（株）製）、KAYARAD TMPTA、同DPHA、同DPCA-20、同DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120、同MAX-3510（以上、日本化薬（株）製）、ビスコート295、同300、同360、同GPT、同3PA、同400（以上、大阪有機化学工業（株）製）などが挙げられる。これらの2官能または3官能以上の（メタ）アクリレートは、単独であるいは組み合わせて用いられる。本発明の感放射線性樹脂組成物は、共重合体【A】100重量部に対して、重合性化合物【B】を、好ましくは30~200重量部、より好ましくは50~150重量部含有する。重合性化合物【B】が30重量部未満の場合は得られるスパーサーの膜減りや強度の低下を生じやすく、200重量部を超える場合は得られるスパーサーの密着性が不足する場合がある。

【0020】【C】感放射線重合開始剤

本発明で用いられる【C】感放射線重合開始剤（以下、「重合開始剤【C】」ということがある。）としては、例えば感放射線性ラジカル重合開始剤を挙げることができる。このような感放射線ラジカル重合開始剤としては、例えばベンジル、ジアセチルなどの α -ジケトン類；ベンゾインなどのアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロインエーテル類；チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；アセトフェノン、*p*-ジメチルアミノアセトフェノン、 α, α' -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、*p*-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-プロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；アントラキノン、1,4-ナフトキノンなどのキノン類；フェナシクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジンなどのハロゲン化合物；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス（2,6-ジメトキシベンゾイル）-2,4,4-トリメチル-ベンチルホスフィンオキシド、ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシドなどのアシルホスフィンオキシド；およびジ-*t*-ブチルパーオキシドなどの過酸化物が挙げられる。

【0021】これら重合開始剤の市販品としては、たと

例えばIRGACURE-184、同369、同500、同651、同907、同1700、同819、同124、同1000、同2959、同149、同1800、同1850、Darocur-1173、同1116、同2959、同1664、同4043（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）、KAYACURE-DETX、同MBP、同DMBI、同EPA、同OA（以上、日本化薬（株）製）、LUCIRIN TPO（BASF Co.LTD 製）、VICURE-10、同55（以上、STAUFFER Co.LTD 製）、TRIGONALP1（AKZO Co.LTD 製）、SANDORAY 1000（SANDOZ Co.LTD 製）、DEAP（APJOHN Co.LTD 製）、QUANTACURE-PDO、同ITX、同EPD（以上、WARD BLEKINSOP Co.LTD 製）等が挙げられる。

【0022】このような感放射線性ラジカル重合開始剤の好ましいものとしては、ベンゾフェノン類およびアセトフェノン類を挙げることができ、それらのうちでも特に2,4-ジエチルチオキサントン、2-メチル〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノ-1-プロパノン、および2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタン-1-オンが好ましい。

【0023】本発明の感放射線性樹脂組成物は、共重合体【A】100重量部に対して、重合開始剤【C】を、好ましくは1～50重量部、より好ましくは5～35重量部の割合で含有している。重合開始剤【C】の量が1重量部未満の場合は得られるスぺーサーの膜べりや強度の低下を生じやすく、50重量部を超える場合は液晶中への溶出物が影響し電圧保持率が低下しやすい傾向がある。これら重合開始剤【C】と感放射線増感剤とを併用することによって酸による失活の少ない、高感度の感放射線性樹脂組成物を得ることも可能である。

【0024】【D】常圧における沸点が180℃以上の溶媒

本発明における溶媒は、常圧（1気圧）における沸点（以下、単に「沸点」という。）が180℃以上の溶媒（以下、「高沸点溶媒」【D】という。）からなる。高沸点溶媒の沸点は、好ましくは200℃以上である。また、高沸点溶媒の沸点の上限は、本発明におけるインクジェット方式用感放射線性樹脂組成物からインクジェット方式によりスぺーサーを製造することができる限り、特に制約されるものではないが、樹脂組成物の調製工程およびスぺーサーの製造工程における操作性の観点からみると、沸点が290℃以下、好ましくは280℃以下の、常温（20℃）で比較的低粘度の液体である高沸点溶媒が望ましい。したがって、本発明における高沸点溶媒の好ましい沸点範囲は、具体的には、180～290℃であり、さらに好ましくは200～280℃である。

【0025】高沸点溶媒としては、例えば、式 $R^1-O(CH_2)_i-O-R^2$ （但し、 R^1 および R^2 は相互に独立に炭素数2～10のアルキル基を示す。）で表されるジエチレングリコールジアルキルエーテル系溶媒；式 $R^1-O(CH_2)_i-O(CH_2)_j-O-R^2$ （但し、 R^1 および R^2 は相互に独立に炭素数1～10のアルキル基を示す。）で表されるトリエチレングリコールジアルキルエーテル系溶媒；式 $R^1-O(CH_2)_i-O-R^2$ （但し、 R^1 および R^2 は相互に独立に炭素数1～10のアルキル基を示し、 i は2～30の整数である。）で表されるポリエチレングリコールジアルキルエーテル系溶媒；式 $R^1-OCH(CH_3)CH_2-O-R^2$ （但し、 R^1 および R^2 は相互に独立に炭素数2～10のアルキル基を示す。）で表されるプロピレングリコールジアルキルエーテル系溶媒；

【0026】エチレングリコールモノイソアミルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- n -プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ- n -ブチルエーテル等のジエチレングリコールモノアルキルエーテル類；ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ- n -プロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ- n -ブチルエーテルアセテート等のジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル等の他のエーテル類；

【0027】1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール等のアルコール類；アセトニルアセトン、イソホロン等のケトン類；カプロン酸、カプリル酸等のカルボン酸類；乳酸ブチル、安息香酸エチル、安息香酸- n -ブチル、しょう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ- n -ブチル、グリセリントリアセテート、フマル酸ジ- n -ブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ- n -プロピル、フタル酸ジ- i -プロピル、フタル酸ジ- n -ブチル、サリチル酸- i -アミル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等のエステル系溶媒等を挙げることができる。

【0028】本発明における好ましい高沸点溶媒の具体例としては、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジ

エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジブレングリコール、プロビレングリコールブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ペンタエチレングリコールジメチルエーテル、ヘキサエチレングリコールジメチルエーテル、プロビレングリコールジ-n-ブチルエーテル、乳酸ブチル等が好ましい。前記高沸点溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0029】高沸点溶媒の使用量は、共重合体【A】100重量部に対して、通常、10～10,000重量部、好ましくは50～5,000重量部、さらに好ましくは100～2,000重量部である。この範囲の使用量において、吐出された樹脂組成物の乾固速度の制御性が良好で、塗布特性に優れる組成物を得ることができる。

【0030】本発明においては、高沸点溶媒を使用することにより、下記するような効果を奏することができる。即ち、

① インクジェット方式によりスプレーを形成する際には、スプレー用組成物を吐出させ溶媒を除去した後、加熱して、スプレー用途膜を形成するが、このときの高沸点溶媒の蒸発速度が低く、吐出された樹脂組成物が溶媒除去時や加熱時に急激に変化することがないため、スプレーを形成する際の作業マージンが向上する。

② インクジェット方式によりスプレーを形成する際には、溶媒の蒸発によりスプレー用組成物が次第に粘稠になるが、溶媒の沸点が低いと粘度変化を制御することが困難となり、スプレーの形成過程の初期と終期での、基板上に吐出された樹脂組成物の変化の度合いが大きくなり、スプレーの形成に支障をきたすのに対して、高沸点溶媒を採用することにより、この粘度変化を適当な範囲に制御することが可能となり、所望のスプレーの形成が容易となる。

③ スプレー用組成物を吐出させるインクジェットヘッド部における組成物の乾固による目詰まりを防止でき、またそのことにより、組成物吐出時の飛行曲がりも防止でき、良好な直進性を確保できるため、スプレー用組成物の利用効率および製造装置の洗浄効率が向上する。

【0031】また、本発明においては、沸点が180℃未満の溶媒（以下、「低沸点溶媒」という。）を高沸点溶媒と併用することもできる。このような低沸点溶媒としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエ

ーテルアセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロビレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロビレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；

【0032】プロビレングリコールメチルエーテル、プロビレングリコールエチルエーテル、プロビレングリコールプロピルエーテル、プロビレングリコールブチルエーテル等のプロビレングリコールモノアルキルエーテル類；プロビレングリコールメチルエーテルアセテート、プロビレングリコールエチルエーテルアセテート、プロビレングリコールプロピルエーテルアセテート等のプロビレングリコールアルキルエーテルアセテート類；

【0033】メタノール、エタノール等のアルコール類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、メチルイソアミルケトンなどのケトン類；および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、蟻酸n-アミル、酢酸イソアミル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類が挙げられる。

【0034】これらのうち、ジエチレングリコール類、

プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールアルキルアセテート類、エステル類が好ましく、特に、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルが好ましい。

【0035】これらの低沸点溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。低沸点溶媒の使用割合は、高沸点溶媒と低沸点溶媒との合計に対して、通常、50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。この場合、低沸点溶媒の使用割合が50重量%を超えると、高沸点溶媒を使用することによる所期の効果が損なわれるおそれがある。

【0036】感放射線性樹脂組成物

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記した各成分を均一に混合することによって調製される。通常、本発明の感放射線性樹脂組成物は、適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。本発明の感放射線性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて上記以外に他の任意添加成分を含有していてもよい。このような他の任意添加成分としては、[E] 接着助剤、[F] 界面活性剤、[G] 熱によりラジカルを発生する化合物、および[H] 下記一般式(1)または(2)で表される化合物を挙げることができる。

【0037】上記[E] 接着助剤は、形成されたスベサーと基体との接着性を向上させるために使用することができる。このような接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましく使用され、例えばカルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤が挙げられる。具体的にはトリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0038】このような接着助剤は、共重合体[A] 100重量部に対して、好ましくは20重量部以下、より好ましくは0.5~10重量部の量で用いられる。接着助剤の量が20重量部を超える場合は、現像残りが生じやすくなる。

【0039】上記[F] 界面活性剤は、組成物の塗布性を向上するために添加することができる。このような

[F] 界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤を好適に用いることができる。

フッ素系界面活性剤としては、末端、主鎖および側鎖の

少なくともいずれかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物を好適に用いることができ、その具体例としては、1,1,2,2-テトラフロロオクチル(1,1,2,2-テトラフロロプロピル)エーテル、1,1,2,2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1,1,2,2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1,1,2,2,3,3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1,1,2,2,2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ(1,1,2,2,3,3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、パーフロロドデシルスルホン酸ナトリウム、1,1,2,2,8,8,9,9,10,10-デカフロロドデカン、1,1,2,2,3,3-ヘキサフロロデカン、フルオロアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキルホスホン酸ナトリウム、フルオロアルキルカルボン酸ナトリウム、フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル、ジグリセリントetraキス(フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル)、フルオロアルキルアンモニウムヨージド、フルオロアルキルベタイン、フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル、パーフルオロアルキルポリオキシエタノール、パーフルオロアルキルアルコキシレート、フッ素系アルキルエステル等を挙げることができる。

【0040】これらの市販品としては、例えばBM-1000、BM-1100(以上、BM CHEMIE社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183、同F178、同F191、同F471、同F476(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、フロラドFC 170C、FC-171、FC-430、FC-431(以上、住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145、同S-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(以上、旭硝子(株)製)、エフトップEF301、同303、同352(以上、新秋田化成(株)製)、フタージェントFT-100、同FT-110、同FT-140A、同FT-150、同FT-250、同FT-251、同FTX-251、同FTX-218、同FT-300、同FT-310、同FT-400S(以上、(株)ネオス製)等を挙げることができる。また、シリコン系界面活性剤としては、例えばトーレスシリコンDC3PA、同DC7PA、同SH11PA、同SH21PA、同SH28PA、同SH29PA、同SH30PA、同SH-190、同SH-193、同SZ-6032、同SF-8428、同DC-57、同DC-190(以上、東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製)、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4446、TSF-4460、TSF-4

452 (以上、東芝シリコン (株) 製) 等の商品名で市販されているものを挙げることができる。

【0041】その他にも、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマーKP341 (信越化学工業 (株) 製)、(メタ)アクリル酸系共重合体ポリフロンNo. 57、95 (共栄社油脂化学工業 (株) 製) などが挙げられる。

【0042】これらの【F】界面活性剤は、共重合体【A】100重量部に対して、好ましくは1.0重量部以下、より好ましくは0.001~0.5重量部で用いられる。界面活性剤の量が1.0重量部を超える場合は、膜ムラが生じやすくなる。

【0043】上記【G】熱によりラジカルを発生する化合物 (以下、「熱ラジカル重合開始剤【G】」ということがある。) は、樹脂基板上にスペーサーを形成する場合など、低温で焼成する必要がある場合に、低温硬化性を向上させるために添加することがある。このような熱ラジカル重合開始剤【G】としては、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス-1-シクロヘキシルニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、4,4'-アゾビス-4-シアノバレリ酸、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン) 等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、t e *

* t e r t -ブチルパーオキサイド、1,1'-ビス(t e r t -ブチルパーオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物を挙げることができる。これらのうち、好ましいものとしては、アゾ化合物を挙げることができ、それらの中でも特に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、および1,1'-アゾビス-1-シクロヘキシルニトリルが好ましい。

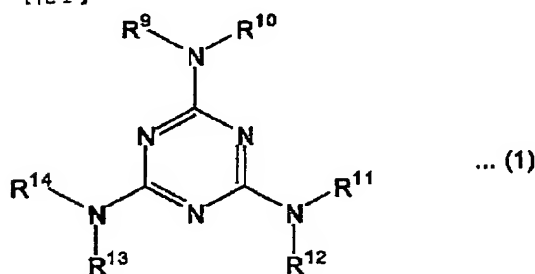
【0044】これらの熱ラジカル重合開始剤【G】を使用する場合、その添加量は、共重合体【A】100重量部に対して、20重量部以下、好ましくは0.5~20重量部、より好ましくは2~10重量部の割合である。この範囲の使用量において、得られるスペーサーの圧縮強度、耐熱性と塗膜の表面平滑性のバランスに優れた組成物を得ることができる。

【0045】上記【H】成分は、下記一般式(1)または(2)で表される化合物である。

【0046】

【化1】

20

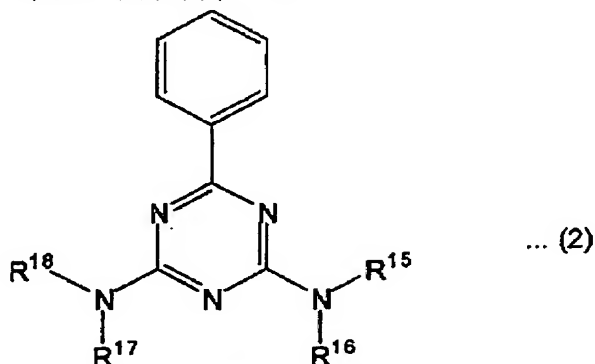


30

【0047】(式中、R⁹~R¹⁴は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または基-CH₃ORを示し、Rは水素原子または炭素数1~6のアルキル基を示す。)

【0048】

【化2】



【0049】(式中、R¹⁵~R¹⁸は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または基-CH₃OR'を示し、R'は水素原子または炭素数1~6のアル

キル基を示す。)

このような化合物としては、例えばヘキサメチロールメラミン、ヘキサブチロールメラミン、部分メチロール化

50

メラミン及びそのアルキル化体、テトラメチロールベンゾグアナミン、部分メチロール化ベンゾグアナミン及びそのアルキル化体等を挙げることができる。このような化合物の市販品としては、例えば、サイメル300、301、303、370、325、327、701、266、267、238、1141、272、202、1156、1158、1123、1170、1174、UF R65、300（以上、三井サイアナミッド（株）製）、ニカラックMx-750、-032、-706、-708、-40、-31、ニカラックMs-11、ニカラックMw-30（以上、（株）三和ケミカル社製）などを好ましく使用することができる。これらの[H]成分の添加量は、共重合体[A]100重量部に対して、好ましくは50重量部以下、より好ましくは1〜50重量部、特に好ましくは5〜30重量部である。この範囲の使用量において、得られるスペーサーの圧縮強度、耐熱性と、スペーサー形成工程における現像性のバランスに優れた組成物を得ることができる。上記のように調製された組成物溶液は、孔径0.5 μm 程度のミリアポフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することもできる。

【0050】スペーサーの形成

次に、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて本発明のスペーサーを形成する方法について述べる。本発明の感放射線性樹脂組成物を基板表面にインクジェット装置により塗布し、次いで、塗布面を加熱（ブレイク）することにより塗膜を形成する。上記基板として使用できるものとしては、例えばガラス、石英、シリコン、樹脂等の基板がある。樹脂基板としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリイミドなどのプラスチックからなる透明基板を用いることができる。酸化スズ（ SnO_2 ）からなるNESA膜（米国PPG社登録商標）、酸化インジウム-酸化スズ（ In_2O_3 - SnO_2 ）からなるITO膜などを基板の一面に透明導電膜として設けた基板上に形成しても良い。ブレイクの条件は、各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常70〜120℃で1〜15分間程度である。

【0051】次に、上記の如くして形成された塗膜に所定パターンマスクを介して放射線を照射し、さらに現像し、不要な部分を除去して所定パターンを形成する。使用される放射線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を使用できるが、波長が190〜450nmの範囲にある放射線が好ましく、特に360nmの放射線（紫外線）が好ましい。露光量は、通常100〜10,000 J/m^2 であり、好ましくは1,500〜3,000 J/m^2 である。上記現像工程に使用される現像液としては、アルカリ水溶液、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機

アルカリ類；エチルアミン、*n*-プロピルアミンなどの1級アミン類；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミンなどの2級アミン類；トリメチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリエチルアミンなどの3級アミン類；ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの3級アミン類；ピロール、ピペリジン、*N*-メチルピペリジン、*N*-メチルピロリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネンなどの環状3級アミン類；ピリジン、コリジン、ルチジン、キノリンなどの芳香族3級アミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム塩の水溶液を使用することができる。また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒および／または界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、シャワー法などのいずれでもよく、現像時間は通常10〜180秒間である。

【0052】現像後、流水洗浄を30〜90秒間行い、さらに圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、所望のパターンが形成される。形成されたパターンの加熱処理は、ホットプレート、オーブンなどの加熱装置により実施することができる。処理温度としては、通常150〜250℃程度が好ましく、例えばホットプレート上なら5〜30分間、オーブン中では30〜180分間加熱処理（ポストベーク）をすることにより目的のスペーサーを得ることができる。特に熱ラジカル重合開始剤[G]、または[H]成分を添加した場合、100〜150℃程度の低温でも強度、ラビング耐性、基板との密着性等の諸性能に優れたスペーサーを得ることができる。

【0053】液晶表示素子

次に本発明の液晶表示素子について説明する。本発明の液晶表示素子は、上記の如くして形成されたスペーサーを有する。液晶素子の構造としては適宜の構造が可能であるが、例えば、図1に示した如く、ガラス基板上にカラーフィルター層と本発明のスペーサーを形成し、配向膜、液晶層を介して対向する配向膜、対向する透明電極と対向ガラス基板を有する構造が挙げられる。また、必要に応じて、偏光板や、カラーフィルター層上に保護膜を形成しても良い。また図2の如く、ガラス基板上にカラーフィルター層とスペーサーを形成し、配向膜、液晶層を介してTFTアレイ基板と対向させることによって、TN-TFT型の液晶表示素子とすることもできる。ここで必要に応じて偏光板や、カラーフィルター上に保護膜を形成しても良い。

【0054】

【実施例】合成例1

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)5重量部およびジエチレングリコールメチルエチルエーテル250重量部を仕込んだ。引き続きスチレン20重量部、メタクリル酸17重量部、トリシクロ[5.2.1.0^{1,6}]デカン-8-イルメタクリレート18重量部、メタクリル酸グリシジル45重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を4時間保持し共重合体[A-1]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は28.4重量%であり、重合体の重量平均分子量は、16,000であった(重量平均分子量はGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)HLC-8020(東ソー(株)製)を用いて測定したポリスチレン換算分子量である)。

[0055] 合成例2

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)4重量部およびジエチレングリコールメチルエチルエーテル250重量部を仕込んだ。引き続きスチレン5重量部、メタクリル酸16重量部、トリシクロ[5.2.1.0^{1,6}]デカン-8-イルメタクリレート34重量部およびメタクリル酸グリシジル40重量部を仕込み窒素置換した後、さらに1,3-ブタジエンを5重量部仕込みゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を4時間保持し共重合体[A-2]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は28.6重量%であり、重合体の重量平均分子量は、15,000であった。

[0056] 実施例1

感放射線性樹脂組成物の調製

合成例1で得られた共重合体[A-1]を含む溶液(共重合体[A-1]100重量部(固形分)に相当)と重合性化合物[B-1]としてKAYARADDPHA(日本化薬(株)製)100重量部と、重合開始剤[C-1]として2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン(商品名「イルガキュア907」チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)25重量部、高沸点溶剤[D-1]としてジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートを700重量部、[E]接着助剤としてアグリシドキシプロピルトリメトキシシラン5重量部、および[F]界面活性剤としてSH-28PA(東レシリコン(株)製)0.05重量部とを混合し、固形分濃度が20重量%になるようにジエチレングリコールジメチルエーテルで希釈・溶解させた後、孔径0.5μmのミリボアフィルタで濾過して感放射線性樹脂組成物の溶液(1)を調製した。

[0057] ①スぺーサーの形成

インクジェット装置を用いて、ガラス基板上に上記組成

物溶液を塗布した後、90℃で3分間ホットプレート上でブレベークして膜厚5.0μmの塗膜を形成した。上記で得られた塗膜に10μm角の残しパターンのマスクを介して、365nmでの強度が250W/m²である紫外線を10秒間照射した。次いで炭酸ナトリウム0.5重量%水溶液で25℃、60秒間現像した後、純水で1分間リンスした。さらに、オープン中、220℃で60分間加熱しスぺーサーを形成した。

[0058] ②解像度の評価

上記①で得られたパターンにおいて残しパターンが解像できている場合を良好、解像できていない場合を不良とした。結果を表1に示す。

③パターン断面形状の評価

パターンの断面形状を走査型電子顕微鏡にて観察した結果、図3に示したA~Cのどの形状に当たるかを表1に示した。AあるいはBのように、パターンエッジが順テーパー状あるいは垂直に形成された場合には、パターン形状は良好といえる。Cのように逆テーパーを示した場合は、密着性等が問題になるため不良と評価される。

[0059] ④圧縮強度の評価

上記①で得られたスぺーサーの圧縮強度を微小圧縮試験機(MCTM-200、(株)島津製作所製)を用いて評価した。直径50μmの平面圧子により、10mNの荷重を加えたときの変形量を測定した(測定温度:23℃)。この値が0.5μm以下のとき、圧縮強度は良好である。結果を表1に示す。

⑤ラビング耐性の評価

上記①で得られた基板に、液晶配向剤としてAL3046(ジェイ・エス・アール(株)製)を液晶配向膜塗布用印刷機により塗布し、180℃で1時間加熱して溶媒を除去し、乾燥膜厚0.05μmの配向剤の塗膜を形成した。この塗膜に、ナイロン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシンにより、ロールの回転数500rpm、ステージの移動速度1cm/秒でラビング処理を行った。この時のスぺーサーパターンの割れや剥がれの有無を表1に示す。

[0060] ⑥密着性の評価

パターンマスクを使用しなかった以外は上記①と同様に実施して、密着性評価用の硬化膜を形成し、密着性試験を行った。試験法はJIS K-5400(1900)8.5の付着性試験のうち、8.5.2の着目テープ法に従った。その際、残った着目テープの数を表1に示す。

[0061] ⑦インクジェット塗布性の評価

上記①と同様に、インクジェット装置を用いて上記組成物を、ガラス基板上に5.0μmの膜厚になるように塗布した後、ホットプレート上で90℃、3分間ブレベークして塗膜を形成した。パターンマスクを使用せずに、365nmでの強度が250W/m²である紫外線を10秒間照射し評価用の基板を作成した。この塗膜の表面の凹凸を、接触式膜厚測定装置α-ステップ(デンコー

ルジャパン（株）製）を用いて、測定長2,000 μ m、測定範囲2,000 μ m \times 2,000 μ m角、測定点数n=5で測定した。各測定の最高部と最低部の高低差の平均値（nm）を表1に示す。この値が500nm以下のとき、インクジェット塗布性は良好といえる。

【0062】乾固特性の評価

固定針型マイクロシリンジ（ハミルトンマイクロシリンジ、型番701、針内径0.13mm）に上記組成物を吸引し、針を下に向けてマイクロシリンジを垂直に保持し、針先から上記組成物を1 μ l押し出した状態で25℃の室内にて24時間放置した後の組成物の状態を観察した。結果を表1に示す。表1において、針先にて組成物が乾固していなければ「良好」、乾固して針穴が詰まっていれば「不良」と記した。

【0063】実施例2、3、4、5

実施例1において、[A]成分、[B]成分、[C]成分、および[D]成分の種類と添加量、ならびにその他の溶媒の種類を表1の通りとした他は、実施例1と同様に組成物溶液（2～5）を調製し評価した。結果は表1に示す。なお、表1において、各成分の添加量は重量部

20 [表1]

であり、表中の「-」は、該当する成分を添加していない*

*いことを表す。また、[B]成分、[C]成分、[D]成分、ならびにその他の溶媒の略称は、それぞれ以下のものを表す。

【0064】[B-2]成分：アロニックスM-400（東亜合成（株）製）

[C-2]成分：2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタン-1-オン（イルガキュア389；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）

10 [D-2]成分：ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート

S-1：ジエチレングリコールジメチルエーテル

S-2：ジエチレングリコールエチルメチルエーテル

【0065】比較例1、2

実施例1および3において、それぞれ[D]成分を加えず、かわりにS-1、またはS-2を溶剤とした他は、実施例1または3と同様に組成物溶液を調製し評価した。結果は表1に示す。

【0066】

		実施例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	2
共重合体	A-1	100	-	100	100	-	100	100
	[A]	A-2	-	100	-	100	-	-
重合性化合物	B-1	100	100	100	-	100	100	100
	[B]	B-2	-	-	80	-	-	-
重合開始剤	C-1	25	5	25	25	30	25	25
	[C]	C-2	-	25	-	-	-	-
高沸点溶剤	D-1	700	700	-	-	-	0	-
	[D]	D-2	-	650	600	700	-	0
その他の溶剤		S-1	S-1	S-2	S-2	S-1	S-1	S-2
固形分濃度(%)		20	20	20	20	20	20	20
解像度		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
断面形状		良好 (形状B)	良好 (形状A)	良好 (形状B)	良好 (形状B)	良好 (形状B)	良好 (形状B)	良好 (形状B)
圧縮試験(μ m)		0.34	0.36	0.34	0.40	0.35	0.34	0.34
ラビング耐性 (削れや剥がれの有無)		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
インクジェット塗布性		良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良
乾固特性		良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良
密着性(/100)		100	100	100	100	100	100	100

【0067】

【発明の効果】本発明によれば、液晶表示素子用のスペーサーをインクジェット方式により形成するための材料として好適であり、かつ密着性、圧縮強度、ラビング耐性等の諸性能に優れたスペーサーを容易に形成することのできる組成物が提供される。また、上記の組成物から形成されたスペーサー、およびそのスペーサーを有する

信頼性に優れた液晶表示素子が提供される。

【0068】

【図面の簡単な説明】

【図1】液晶表示素子の構造を示す模式図である。

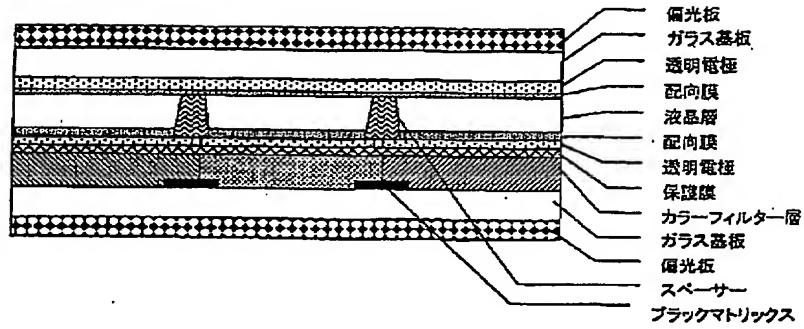
【図2】液晶表示素子の構造を示す模式図である。

【図3】スペーサーの断面形状を示す模式図である。

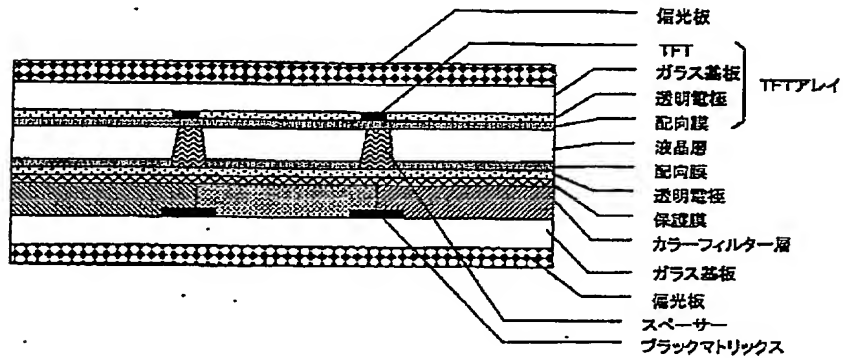
(13)

特開2003-302642

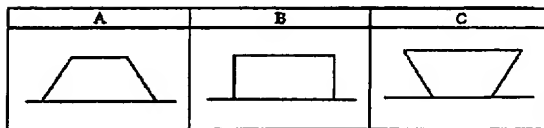
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA24 FB01

2H025 AB13 AC01 AD01 BC13 BC42

CA00 CB13 CB14 CB16 CB41

CC03 EA04 FA17

2H089 LA09 LA16 MA07X NA07

PA05 PA06 QA12 QA14 QA16

4J011 PA65 PA66 PA68 PA69 PA70

PB40 PC08 QA02 QA03 QA07

QA09 UA01

4J026 AA16 AA43 AA45 AA48 AA53

AA55 AA56 AA57 AA68 AA69

AC23 AC24 BA28 DA02 DB02

DB09 DB36 FA05 FA09 GA07